



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 39 453 A 1**

⑨ Int. Cl. 7:
B 01 D 53/14

6

⑲ Aktenzeichen: 101 39 453.5
⑳ Anmeldetag: 10. 8. 2001
㉑ Offenlegungstag: 20. 2. 2003

DE 101 39 453 A 1

① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

② Vertreter:
Kirzsbach und Kollegen, 81679 München

③ Erfinder:
Großmann, Christoph, Dr., 67117 Limburgerhof,
DE; Wagner, Rupert, Dr., 67551 Worms, DE; Randolf,
Hugo, 67246 Dirmstein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

④ Verfahren und Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden

⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden, bei dem man in einem Absorptionsstrom einen die sauren Gase enthaltenden Fluidstrom mit einem wässrigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das Methyldiethanolamin und Piperazin enthält, wobei die Gesamtaminmenge im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels und das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt, wobei man einen an sauren Gasen abgereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beladenes Absorptionsmittel erhält.

E 101 39 453 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfärbung saurer Gase aus Fluiden. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner das Absorptionsmittel selbst und seine Verwendung.

[0002] In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauer gases, wie z. B. CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten. Bei diesen Fluidströmen kann es sich beispielsweise um Gasströme (wie Erdgas, Synthesegas aus Schwefel oder schweren Rückständen, Raffineriegas oder bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Bröckel, entstehende Reaktionsgase) oder um flüssige oder verflüssigte Kohlenwasserstoffströme (wie LPG (liquified petroleum gas) oder NGL (natural gas liquids)) handeln. Bevor diese Fluide transportiert oder weiterverarbeitet werden können, muss der Sauer gasgehalt des Fluids deutlich reduziert werden. CO_2 muss beispielsweise aus Erdgas entfernt werden, da eine hohe Konzentration von CO_2 den Brennwert des Gases reduziert. Außerdem kann CO_2 in Verbindung mit dem in Fluidströmen häufig mitgeführten Wasser zu Korrosion an Leitungen und Armaturen führen.

[0003] Die Entfernung von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muss der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdoberfläche reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen bilden mit dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen überlappend und, insbesondere Schwefelwasserstoff, toxisch.

[0004] Es ist bekannt, die unerwünschten sauren Gasbestandteile aus den Fluiden durch Gaswäscher oder durch flüssig/flüssig-Extraktion mit wässrigen oder nicht wässrigen Gemischen organischer Lösungsmittel als Absorptionsmittel zu entfernen. Dabei kommen sowohl physikalische als auch chemische Lösungsmittel in Betracht. Bekannte physikalische Lösungsmittel sind beispielsweise Cyclohexanmethylen-sulfon (Sulfolon), N-Methylpyrrolidon und N-alkylierte Piperidine. Bei den chemischen Lösungsmitteln haben sich insbesondere die wässrigen Lösungen von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen bzw. Alkalinalaminen wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Monoethylethanolamin (MMEA), Diethylethanolamin (DEEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropanolamin (DIPA) und Methyl-diethanolamin (MDEA) technisch bewährt. Primäre und sekundäre Amine können mit CO_2 unter Bildung von Carbamaten reagieren. Ferner kann CO_2 mit Wasser, Carbonate und Bicarbonate und H_2S mit Wasser Sulfide und Bithiole bilden. Durch die Gegenwart von primären oder sekundären Aminen werden die Gleichgewichte deutlich auf die Seite der ionischen Produkte verschoben, d. h. es kann mehr CO_2 in chemisch gebundener Form aufgenommen werden als in Wasser.

[0005] Im Gegensatz zu primären und sekundären Alkalinalaminen reagieren tertiäre Alkalinalamine nicht direkt mit CO_2 , da das Amio voll substituiert ist. Vielmehr wird CO_2 in einer langsamen Reaktion mit Wasser zu Bicarbonat umgesetzt. Die Gegenwart tertiärer Amine beeinflusst ebenso wie die primären und sekundären Amine positiv die Lage des Gleichgewichts. Tertiäre Amine eignen sich daher insbesondere für eine selektive Entfernung von H_2S aus Gasströmen,

die CO_2 und H_2S enthalten. Wegen der langsamen Reaktion des Kohlendioxids muss bei der Gaswäsche der Waschprozess mit tertiären Alkalinalaminlösungen mit einem hohen Flüssigkeit/Gas-Verhältnis bei entsprechend hohem Lösungsmittelumlauf durchgeführt werden. Daher wird versucht, die Absorptionsrate von CO_2 in wässrigen Lösungen von tertiären Alkalinalaminen durch Zugabe weiterer Verbindungen, die als Aktivator oder Promotoren bezeichnet werden, zu erhöhen (DE-A 15 42 415, DE-A 10 94 428, EP-A 0 160 203).

[0006] In DE 25 51 717 A (US 4,336,233) wird eine der wirksamsten der zur Zeit verfügbaren Absorptionsflüssigkeiten zur Entfernung von CO_2 und H_2S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methyl-diethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator. Die dort beschriebene Absorptionsflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 Mol/l Methyl-diethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 Mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 Mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO_2 und H_2S unter Verwendung von MDEA und Piperazin in wässriger Lösung wird ferner in den folgenden Patenten und Patentanmeldungen der Anmelderin genauer beschrieben: US 4,537,753, US 4,551,158 (EP 121 109) und US 4,553,984 offenbaren Absorptionsmittel mit 20 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, MDEA und 0,1 bis 1 Mol/l, bevorzugt 0,2 bis 0,8 Mol/l, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,6 Mol/l Piperazin. EP 202 600 (CA 1,295,810), EP 190 434 (CA 1,290,553) und EP 159 495 offenbaren Absorptionsmittel mit 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% MDEA und 0,05 bis 1 Mol/l, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Mol/l, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 Mol/l Piperazin. EP 359 991 (US 4,999,031) offenbart Absorptionsmittel mit 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-% MDEA und 0,05 bis 3 Mol/l, bevorzugt 0,1 bis 2 Mol/l, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Mol/l Piperazin.

[0007] Die genannten Patente und Patentanmeldungen betreffen Verbesserungen des Verfahrensablaufs, d. h. die Verwendung mehrerer Absorptionsschritte oder verschiedene Varianten der Regenerierung mit einer oder mehreren Entspannungsstufen, mit oder ohne Abstreifer, Entspannung unter Vakuum, etc.

[0008] Die Anmeldung DE 198 28 977 (WO 00/00271) betrifft ein Absorptionsmittel, das 0,1 bis 50 Gew.-% an Stickstoff-Heterocyclen, wie z. B. Piperazin, 1 bis 60 Gew.-% eines Alkohols, 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Alkanolamins, wie z. B. MDEA, 0 bis 99,9 Gew.-% Wasser und 0 bis 35 Gew.-% K_2CO_3 enthält. Das Absorptionsmittel hat eine hohe Absorptionsgeschwindigkeit und eine hohe Kapazität für saure Gasbestandteile. Die beipfehlhaft angegebenen Absorptionsmittel enthalten zwingend Glycerin.

[0009] Die zur Verfügung stehenden Verfahren und Absorptionsmittel zur Entfernung von sauren Gasen aus mit diesen Gasen verunreinigten Fluiden erfordern nach wie vor einen erheblichen Lösungsmittelumlauf und sind energieintensiv.

[0010] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und ein Absorptionsmittel zur Entfernung von CO_2 und/oder anderen Gasen aus Fluiden, insbesondere Gasen, zur Verfügung zu stellen, das gegenüber dem Stand der Technik zu einem erheblich verringerten Energiebedarf und Lösungsmittelumlauf führt.

[0011] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dies mit einem wässrigen Absorptionsmittel erreicht werden kann, das Methyl-diethanolamin (MDEA) und Piperazin in einer bestimmten Menge enthält.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden, bei dem man in einem Absorptionsschritt einen die sauren Gase enthaltenden Fluidstrom mit einem wässrigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das Methylthioharnstoff und Piperazin enthält, wobei die Gesamtamminmenge im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels und das Gewichtsverhältnis von Methylthioharnstoff zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt, wobei man einen an sauren Gasen angereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beindertes Absorptionsmittel erhält.

[0013] Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einstufiger Absorption und Flash-Regeneration des Absorptionsmittels.

[0014] Fig. 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit zweistufiger Absorption und Flash-Regeneration des Absorptionsmittels.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Absorptionsmittel enthaltend Methylthioharnstoff, Piperazin, Wasser und gegebenenfalls ein physikalisch wirkendes Lösungsmittel, wobei die Gesamtamminmenge im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels vorliegt und das Gewichtsverhältnis von Methylthioharnstoff zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt. Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung des Absorptionsmittels zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden, insbesondere Gasen.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel wirkt MDEA als chemisches Absorptionsmittel und Piperazin als Aktivator. Das Absorptionsmittel kann physikalisch wirkende Lösungsmittel enthalten, wie Cyclooctamethylsulfon (Sulfolon) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon), N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidine, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenpolyolen (Solexol, Union Carbide, Danbury, Connecticut, USA). Wenn vorhanden, ist das physikalische Lösungsmittel vorzugsweise in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel jedoch keine physikalischen Lösungsmittel.

[0017] Die Gesamtamminmenge beträgt bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, besonders 40 bis 60 Gew.-%, ganz besonders 45 bis 55 Gew.-%, des Absorptionsmittels.

[0018] Das Gewichtsverhältnis von MDEA zu Piperazin liegt im Bereich von 9 bis 15, bevorzugt im Bereich von 11 bis 15, besonders bevorzugt von 13 bis 15. Diese Bereiche offenbaren (ebenso wie alle anderen in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Bereiche) auch alle ganzzahligen und Zehnerdezimal-Zwischenwerte, wie 9; 9,1; 9,2; 9,3; ... 10; 10,1; 10,2; etc.

[0019] Anstelle von MDEA können auch andere C₂-C₈-Alkyl-dihydroxy-C₂-C₈-alkylamine oder Tri(hydroxy-C₂-C₈-alkyl)amine eingesetzt werden. Beispiele sind Äthylthioharnstoff, Triethanolamin und Triisopropanolamin.

[0020] Anstelle von Piperazin können auch andere primäre und sekundäre Amine, wie Monoethanolamin, Diethanolamin oder Diisopropanolamin, eingesetzt werden.

[0021] Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel bzw. das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Entfernung saurer Gase aus Fluidströmen geeignet. Bei den sauren Gasen handelt es sich insbesondere um CO₂, H₂S, COS und Mercaptane. Außerdem können auch SO₂, SO₃, CS₂ und HCN entfernt werden. Fluide, welche die sauren Gase enthalten, sind einerseits Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Kokssteingase, Kohlevergasungsgas, Kessels- und Verbrennungsgas und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Gleichgewicht stehende

mischbare Flüssigkeiten, wie LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids). Die Gasströme können neben einem oder mehreren der genannten sauren Gase (im Folgenden auch als saure Gasbestandteile bezeichnet) weitere inerte Gasbestandteile, die von dem Absorptionsmittel nicht in nennenswertem Maße absorbiert werden, enthalten. Beispiele sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe, wie Methan, ferner Stickstoff und Wasserstoff. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Entfernung von CO₂ und H₂S geeignet.

[0022] Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel ist gemäß zum Entfernen saurer Gasbestandteile aus Gasen, die von dem Absorptionsmittel nicht selbst absorbiert werden, und zur Extraktion saurer Gase aus Flüssigkeiten, die mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbar sind, geeignet. Nachfolgend werden der prinzipielle Verfahrensaufbau für eine Gaswäsche sowie mögliche Varianten, wie sie im Umfang der vorliegenden Erfindung liegen, beschrieben. Das Verfahren ist jedoch vor Nachman problematisch auf Flüssigkeiten übertragbar. Die Regenerierung des Absorptionsmittels ist bei Flüssigkeiten und Gasen identisch.

[0023] Das an sauren Gasbestandteilen reiche Ausgangsgas (Rohgas) wird in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel gebracht, wodurch die sauren Gasbestandteile zumindest teilweise ausgewaschen werden.

[0024] Als Absorber fungiert vorzugsweise eine in üblichen Gaswäsche-Verfahren eingesetzte Waschvorrichtung. Geeignete Waschvorrichtungen sind beispielsweise Füllkörper, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturi-Wäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Packungs- und Füllkörperkolonnen. Die Behandlung des Fluidstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Kolonne im Gegenstrom. Das Fluid wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist.

[0025] Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 40 bis 100°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 40 bis 70°C am Kopf der Kolonne und 50 bis 100°C am Boden der Kolonne. Der Gesamtdruck beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 1 bis 120 bar, bevorzugt etwa 10 bis 100 bar. Es wird ein an sauren Gasbestandteilen armes, d. h. ein an diesen Bestandteilen abgesichertes Produktgas (Reingas) und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere, insbesondere zwei, aufeinanderfolgende Absorptionsschritte umfassen. Die Absorption kann in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Kontakt gebracht wird. Das Absorptionsmittel, mit dem das Rohgas in Kontakt gebracht wird, kann bereits teilweise mit sauren Gasen beladen sein, d. h. es kann sich beispielsweise um ein Absorptionsmittel, das aus einem nachfolgenden Absorptionsschritt in den ersten Absorptionsschritt zurückgeführt wurde, oder um teilebengeneriertes Absorptionsmittel handeln. Bezüglich der Durchführung der zweistufigen Absorption wird Bezug genommen auf die Druckschriften EP-A 0 159 495, EP-A 0 190 434, EP-A 0 359 991 und WO 00/00271.

[0027] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das Rohgas aus dem Fluidstrom, das mit dem Absorptionsmittel

Absorptionsschritt mit dem Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 40 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 90°C, und insbesondere 60 bis 90°C behandelt wird. Das an sauren Gasen angereicherte Fluid wird dann in einem zweiten Absorptionsschritt mit dem Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 30 bis 90°C, bevorzugt 40 bis 80°C und insbesondere 50 bis 80°C, behandelt. Dabei ist die Temperatur um 5 bis 20°C niedriger als in der ersten Absorptionssstufe.

[0028] Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel können die sauren Gasbestandteile in üblicher Weise (analog zu den nachfolgend zitierten Publikationen) in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird die Beladung des Absorptionsmittels verringert und das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vorzugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

[0029] Im Allgemeinen beinhaltet der Regenerationsschritt mindestens eine Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschritts herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils und/oder einer Entspannungsturbinen geschehen. Die Regeneration mit einer Entspannungsstufe ist beispielsweise beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753 und US 4,553,984.

[0030] Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile in der Regenerationsschritt kann beispielsweise in einer Entspannungskolonnen, z. B. einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten, erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinandergeschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vorentspannungskolonnen bei hohem Druck, der typischerweise ca. 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonnen bei niedrigem Druck, beispielsweise 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Die Regeneration mit zwei oder mehr Entspannungsstufen ist beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753, US 4,553,984, EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 und EP-A 0 121 109.

[0031] Eine Verfahrensvariante mit zwei Niederdruckentspannungsstufen (1 bis 2 bar absolut), bei der die in der ersten Niederdruckentspannungsstufe teilregenerierte Absorptionsfähigkeit erwärmt wird, und bei der gegebenenfalls vor der ersten Niederdruckentspannungsstufe eine Mitteldruckentspannungsstufe vorgesehen wird, bei der auf mindestens 3 bar entspannt wird, ist in DE 10 02 8637 beschrieben. Dabei wird die beladene Absorptionsfähigkeit zunächst in einer ersten Niederdruckentspannungsstufe auf einen Druck von 1 bis 2 bar (absolut) entspannt. Anschließend wird die teilregenerierte Absorptionsfähigkeit in einem Wärmetauscher erwärmt und dann in einer zweiten Niederdruckentspannungsstufe erneut auf einen Druck von 1 bis 2 bar (absolut) entspannt.

[0032] Die letzte Entspannungsstufe kann auch unter Vakuum durchgeführt werden, das beispielsweise mittels eines Wasserdampfstrahlers gegebenenfalls in Kombination mit einem mechanischen Erzeugungsaapparat erzeugt wird, wie beschrieben in EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 und EP-A 0 121 109 (US 4,551,158).

[0033] Im Regenerationsschritt kann zusätzlich eine Strippung durchgeführt werden, wobei aus dem Absorptionsmittel weitere saure Gasbestandteile freigesetzt werden. Das Strippen oder Ausstreifen kann ebenfalls in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Das Strippen kann in einer mit Füllkörpern oder Packungen ausgestatteten Desorptionskolonne

durchgeführt werden. Dabei beträgt der Druck vorzugsweise 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130°C, wobei mit heißem Gas oder Wasserdampf, bevorzugt mit Wasserdampf, gestrippt wird. Verfahren, bei denen ein zusätzliches Strippen durchgeführt wird, sind beschrieben in EP-A 0 159 495, EP-A 0 190 434 und EP-A 0 359 991.

[0034] Zum Ausgleich von Wasserverlusten durch in den abgezogenen Gasströmen enthaltenes Wasser kann Wasserdampf zugeführt werden, beispielsweise am Sumpf einer Entspannungsstufe, wie in EP-A 0 159 495 und US 4,551,158 (EP-A 0 121 109) beschrieben.

[0035] Der Regenerationsschritt kann gemäß einer in WO 00/00271 beschriebenen Verfahrensvariante in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das nach aufeinanderfolgenden Teilschritten erhaltene Absorptionsmittel eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweist. Beispielsweise kann aus dem beladenen Absorptionsmittel in einer Entspannungskolonnen ein erster Teil der sauren Gasbestandteile freigesetzt und anschließend gestrippt werden, wobei weitere saure Gasbestandteile freigesetzt werden und das Absorptionsmittel weitgehend regeneriert wird. Es kann auch in mehreren hintereinander geschalteten Entspannungskolonnen oder in mehreren Entspannungskolonnen und zusätzlich in einem Stripper, regeneriert werden. Beispielsweise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf durchgeführt werden, wobei das beladene Absorptionsmittel über eine Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen regeneriert wird.

[0036] Bei mehrstufiger Absorption und Regeneration ist es bevorzugt, dass die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Absorptionsschritts eingesetzten Teilstrome des Absorptionsmittels eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweisen. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt, bei dem das die sauren Gasbestandteile enthaltende Ausgangsgas nacheinander mit einem ersten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach teilweiser Regenerierung in einer Entspannungskolonnen und vor der Strippung, und einem zweiten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach der Strippung erhalten wird, in Berührung gebracht wird.

[0037] Beispielsweise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerationsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbinen, einer Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen und einer anschließenden Strippung durchgeführt werden, wobei der Teilstrom für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonnen und der Teilstrom des Absorptionsmittels für die Feinwäsche von der Strippung stammt.

[0038] Verfahren mit mehrstufiger Absorption und Regeneration mit Niederdruckentspannung und Stripper sind besonders bevorzugt, ebenso die in EP-A 0 359 991 beschriebenen Verfahrensvarianten mit mehrstufiger Absorption, einer oder mehrstufiger Entspannung und Stripper. Bei einem der beschriebenen Verfahren wird das am Kopf einer Entspannungskolonnen abgezogene Entspannungsgas in einem Kompressor verdichtet und dem zu reinigenden Ausgangsgas in der ersten Absorptionssstufe zugegeben.

[0039] Wegen der optimalen Abstimmung des Gehalts an Methylthietanolanilin und Piperazin ist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine hohe Beladbarkeit mit sauren Gasen auf, die auch leicht wieder desorbiert werden können. Dadurch können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Energieverbrauch und der Wasserverlust bei der Regeneration

reduziert werden

[0040] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der Fig. 1 und 2 erläutert. In Fig. 1 ist schematisch eine Vorrichtung dargestellt, bei der die Absorptionsstufe einstufig und die Entspannungsstufe zweistufig durchgeführt werden. Das Feedgas wird über Leitung 1 in den unteren Bereich des Absorbers 2 eingespeist. Beim Absorber 2 handelt es sich um eine Kolonne, die mit Füllkörpern gepackt ist, um den Massen- und Wärmeaustausch zu bewirken. Das Absorptionsmittel, bei dem es sich um regeneriertes Absorptionsmittel mit einem geringen Restgehalt an sauren Gasen handelt, wird über die Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 im Gegenstrom zu dem Feedgas aufgegeben. Das an sauren Gasen angereicherte Gas verläßt den Absorber 2 über Kopf (Leitung 4). Das mit sauren Gasen angereicherte Absorptionsmittel verläßt den Absorber 2 am Boden über Leitung 5 und wird in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungskolonne 6 eingeleitet, die im Allgemeinen bei einem Druck betrieben wird, der oberhalb des CO_2 -Partialdrucks in dem dem Absorber zugeführten Rohgas liegt. Die Entspannung des Absorptionsmittels erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Entspannung wird der größte Teil der gelösten nichtsauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 7 aus der Hochdruck-Entspannungskolonne 6 über Kopf ausgeschleust.

[0041] Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verläßt die Hochdruck-Entspannungskolonne über Leitung 8 und wird im Wärmetauscher 9 aufgeteilt, wobei ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt werden kann. Das aufgeteilte Absorptionsmittel wird in den oberen Bereich einer Niederdruck-Entspannungskolonne 10 eingeleitet, die mit einer Füllkörperpackung ausgestattet ist, um eine große Oberfläche zu erzielen und so die Freisetzung des CO_2 und die Einstellung des Gleichgewichts zu bewirken. In der Niederdruck-Entspannungskolonne 10 werden der größte Teil des CO_2 und das H_2S praktisch vollständig durch Flasen freigesetzt. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise gleichzeitig regeneriert und abgekühlt. Am Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 10 ist ein Rückflußkühler 11 mit einem Auffangbehälter 12 vorgesehen, um die freigesetzten sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Die Hauptmenge des sauren Gases verläßt den Rückflußkühler 11 über Leitung 13. Das Kondensat wird mittels Pumpe 14 auf den Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 10 zurückgepumpt. Das regenerierte Absorptionsmittel, das noch einen geringen Teil des CO_2 enthält, verläßt die Niederdruck-Entspannungskolonne 10 am Boden über Leitung 15 und wird mittels Pumpe 16 über Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 aufgegeben. Über Leitung 17 kann Frischwasser zum Ausgleich des mit den Gasen angetragenen Wassers eingespeist werden.

[0042] Fig. 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines zweistufigen Absorbers und einer zweistufigen Entspannung. Der Absorber umfasst den Rohabsorber 1 und den Reinsorber 2. Das Feedgas wird über Leitung 3 in den unteren Bereich des Rohabsorbers 1 eingespeist und im Gegenstrom mit regeneriertem Absorptionsmittel behandelt, das über Leitung 4 auf den Kopf des Rohabsorbers 1 aufgegeben wird und noch etwas saure Gase enthält. Auf den Kopf des Reinsorbers 2 wird über Leitung 5 regeneriertes Absorptionsmittel aufgegeben, das im Wesentlichen keine sauren Gase mehr enthält. Beide Teile des Absorbers enthalten eine Packung, um den Massen- und

Wärmeaustausch zwischen Rohgas und Absorptionsmittel zu bewirken. Das behandelte Gas verläßt den Reinsorber 2 über Kopf (Leitung 6). Das mit sauren Gasen beladene Absorptionsmittel wird am Boden des Rohabsorbers 1 ausgetragen und über Leitung 7 in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungskolonne 8 eingespeist. Die Kolonne 8 ist mit einer Packung ausgerüstet und wird bei einem Druck betrieben, der zwischen dem Druck im Absorber und der nachfolgenden Niederdruck-Entspannungskolonne 11 liegt. Die Entspannung des mit sauren Gasen beladenen Absorptionsmittels erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Hochdruckentspannung wird der größte Teil der gelösten nichtsauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 9 aus der Hochdruck-Entspannungskolonne 8 über Kopf ausgeschleust.

[0043] Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verläßt die Hochdruck-Entspannungskolonne 8 über Leitung 10 und wird in den oberen Bereich der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 eingespeist, wo der größte Teil des CO_2 und H_2S durch Flasen freigesetzt werden. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise regeneriert. Die Niederdruck-Entspannungskolonne 11 ist mit einer Packung ausgestattet, um eine große Oberfläche für den Wärme- und Massenaustausch bereitzustellen. Am Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 ist ein Rückflußkühler 12 mit Kondensatbehälter 13 vorgesehen, um die über Kopf aus der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 austretenden sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Das nicht kondensierte Gas, das die Hauptmenge der sauren Gase enthält, wird über Leitung 14 ausgetragen. Das Kondensat aus dem Kondensatbehälter 13 wird über Pumpe 15 auf den Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 aufgegeben.

[0044] Das teilregenerierte Absorptionsmittel, das noch einen Teil der sauren Gase enthält, verläßt die Niederdruck-Entspannungskolonne 11 am Boden über Leitung 16 und wird in zwei Teilströme aufgespalten. Der größere Teilstrom wird über Pumpe 17 und Leitung 4 auf den Kopf des Rohabsorbers 1 aufgegeben, wohingegen der kleinere Teil über Leitung 18 mittels Pumpe 19 im Wärmetauscher 20 aufbeheizt wird. Das aufbeheizte Absorptionsmittel wird dann in den oberen Bereich des Strippers 21 eingespeist, der mit einer Packung ausgestattet ist. Im Stripper 21 wird der größte Teil des absorbierten CO_2 und H_2S mittels Dampf ausstrippert, welcher im Reboiler 22 erzeugt und in den unteren Bereich des Strippers 21 eingespeist wird. Das den Stripper 21 am Boden über Leitung 23 verlassende Absorptionsmittel weist einen nur geringen Restgehalt an sauren Gasen auf. Es wird über den Wärmetauscher 20 geleitet, wobei das aus der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 kommende, teilregenerierte Absorptionsmittel aufbeheizt wird. Das gekühlte, regenerierte Absorptionsmittel wird mittels Pumpe 24 über Wärmetauscher 25 zurück auf den Kopf des Reinsorbers 2 gepumpt. Über Leitung 26 kann auf den Kopf des Reinsorbers 2 Frischwasser aufgegeben werden, um das durch die Gasströme angetragene Wasser zu ersetzen. Das aus dem Stripper 21 über Kopf austretende Gas wird über Leitung 27 in den unteren Bereich der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 eingespeist.

[0045] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

Beispiel I

rens ist ein Absorptionsmittel geeignet, das, bezogen auf das Gesamtgewicht des Minerals 40 Gew.-% Methyläthanolamin und soviel Piperazin enthält, das das Gewichtsverhältnis von Methyläthanolamin zu Piperazin 12,5 beträgt.

[0047] Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel weist im Vergleich zu einem Absorptionsmittel, das bei gleichem Methyläthanolamidgehalt jedoch soviel Piperazin enthält, dass das Methyläthanolamin-Piperazin-Gewichtsverhältnis 16 beträgt, einen verringerten Energiebedarf und Lösungsmittelumlauf auf.

den.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden, bei dem man in einem Absorptionsschritt einen die sauren Gase enthaltenden Fluidstrom mit einem wässrigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das Methyläthanolamin und Piperazin enthält, wobei die Gesamtammengemenge im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels und das Gewichtsverhältnis von Methyläthanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt, wobei man einen an sauren Gasen abgereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beladenes Absorptionsmittel erhält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem die Gesamtammengemenge im Bereich von 40 bis 60 Gew.-% des Absorptionsmittels liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem die Gesamtammengemenge im Bereich von 45 bis 55 Gew.-% des Absorptionsmittels liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem das Gewichtsverhältnis von Methyläthanolamin zu Piperazin im Bereich von 11 bis 15 liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem das Gewichtsverhältnis von Methyläthanolamin zu Piperazin im Bereich von 13 bis 15 liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Absorptionsschritt in mindestens zwei aufeinander folgenden Teilschritten durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Regenerationsschritt durchgeführt wird, in dem die sauren Gase aus dem beladenen Absorptionsmittel freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird, das gewünschtenfalls in den Absorptionsschritt zurückgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Regenerationsschritt eine oder mehrere Entspannungsstufen umfasst.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Regenerationsschritt eine oder mehrere Abscheideformen umfasst.
10. Wässriges Absorptionsmittel, enthaltend Methyläthanolamin und Piperazin, wobei die Gesamtammengemenge im Bereich von 25 bis 65 Gew.-% des Absorptionsmittels vorliegt und das Gewichtsverhältnis von Methyläthanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt.
11. Verwendung des Absorptionsmittels gemäß Anspruch 10 zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden.

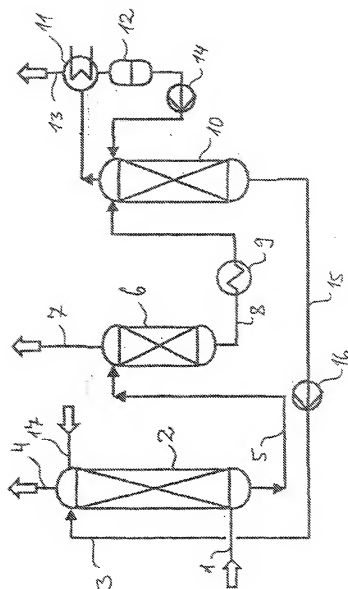


Fig. 1

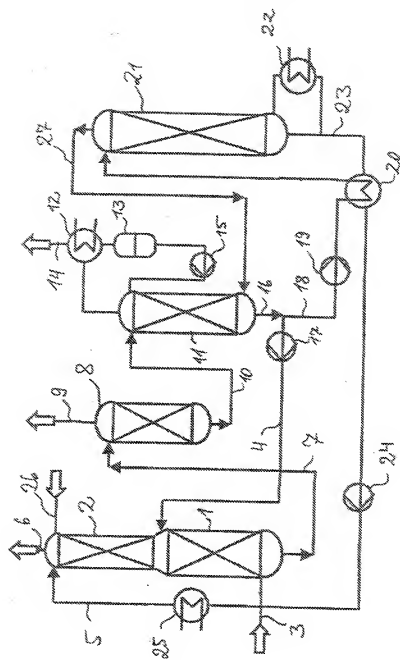


Fig. 2